

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07078617 A**

(43) Date of publication of application: **20.03.1995**

(51) Int. Cl. **H01M 4/96**
H01M 4/88

(21) Application number: **05224218**

(22) Date of filing: **09.09.1993**

(71) Applicant: **mitsubishi heavy ind ltd**

(72) Inventor: **MORIGA TAKUYA**

HIRATA ISAO

KAHATA TATSUO

TANI TOSHIHIRO

**(54) GAS DIFFUSION ELECTRODE AND
MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a gas diffusion electrode for solid polymer electrolyte fuel cell and the manufacture thereof.

CONSTITUTION: A gas diffusion electrode for solid polymer electrolyte fuel cell has a sheet-shaped gas diffusion layer prepared by mixing carbon fibers to

water repellent carbon black and polytetrafluoroethylene, and a reaction layer comprising hydrophilic carbon black arranged on the gas diffusion layer, water repellent carbon black, and polytetrafluoroethylene. The gas diffusion electrode is manufactured by pressing the sheet-shaped reaction layer against the gas diffusion layer in a hot-press process, or by applying a slurry-state reaction layer material to the gas diffusion layer, drying, and baking.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-78617

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/96	B		
		M		
	4/88	K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-224218

(22) 出願日 平成5年(1993)9月9日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 森賀 卓也

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 平田 勇夫

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 加幡 達雄

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工

業株式会社長崎造船所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極及びその製造方法に関する。

【構成】 ① 撥水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンに炭素繊維を混入してなるシート状のガス拡散層と、該ガス拡散層上に設けられた親水性カーボンブラック、撥水性カーボンブラック及びポリ四弗化エチレンからなる反応層を具備してなる固体高分子電解質燃料電池用ガス拡散電極及び② 上記①のガス拡散層上に、上記①のシート状の反応層をホットプレス法により圧着するか、又は上記①のガス拡散層上に、上記①のスラリー状の反応層材を塗布、担持後、乾燥、焼成するかして上記①の固体高分子電解質燃料電池用ガス拡散電極を製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 撥水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンに炭素繊維を混入してなるシート状のガス拡散層と、該ガス拡散層上に設けられた親水性カーボンブラック、撥水性カーボンブラック及びポリ四弗化エチレンからなる反応層を具備してなることを特徴とする固体高分子電解質燃料電池用ガス拡散電極。

【請求項2】 請求項1のガス拡散層上に、請求項1のシート状の反応層をホットプレス法により圧着することを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質燃料電池用ガス拡散電極の製造方法。

【請求項3】 請求項1のガス拡散層上に、請求項1のスラリ状の反応層材を塗布、担持後、乾燥、焼成することを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質燃料電池用ガス拡散電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体高分子電解質型燃料電池に用いるガス拡散電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、上記燃料電池用のガス拡散電極としては親水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンよりなる親水性シートと、撥水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンよりなる撥水性シートを圧着、圧延を複数回繰り返して成形してなるものである。すなわち、従来の該ガス拡散電極は親水性カーボンブラック／ポリ四弗化エチレン（重量比で80／20～50／50、好ましくは70／30～60／40）を界面活性剤と共に溶媒に攪拌、混合してスラリ化し、ろ過、乾燥、微粉化して再度溶媒を加えて混練してロール機で圧延して得た反応層となる親水性シート（0.2～0.4mm厚さ）と、撥水性カーボンブラック／ポリ四弗化エチレン（重量比で80／20～50／50、好ましくは72／25～60／40）を界面活性剤と共に溶媒に攪拌、混合してスラリ化し、凝集化、ろ過、微粉化して再度溶媒を加えて混練してロール機で圧延して得たガス拡散層となる撥水性シート（0.5～2mm厚さ）とを重ね合せ、ロール機で圧延して0.5～0.8mm厚さのものとし、乾燥、脱界面活性剤として製造されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 固体高分子電解質型燃料電池の安定した性能に与える影響として、固体高分子電解質膜の湿潤状態の維持と十分なガス拡散通路の確保がある。固体高分子電解質膜の湿潤状態を維持するために、燃料電池に供給するガスに水蒸気を添加する方式において、水素極側においては固体高分子電解質膜への十分な加湿を行ない、空気極側においては発電による生成水の速やかな除去を行うことが安定した発電性能を得るための重要なポイントである。しかしながら、従来のガス拡散電極はロールなどにより繰返し圧延しシート状

にするためガス拡散通路がつぶされガス拡散性が低下し、さらに、空気極側においては発電による生成水の速やかな除去が難しくなり、燃料電池の性能が低下するという問題があった。

【0004】 本発明は上記技術水準に鑑み、従来の固体高分子電解質型燃料電池に用いられているガス拡散電極の有する不具合を解消した固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は

（1）撥水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンに炭素繊維を混入してなるシート状のガス拡散層と、該ガス拡散層上に設けられた親水性カーボンブラック、撥水性カーボンブラック及びポリ四弗化エチレンからなる反応層を具備してなることを特徴とする固体高分子電解質燃料電池用ガス拡散電極。（第1発明）

（2）上記（1）のガス拡散層上に、上記（1）のシート状の反応層をホットプレス法により圧着することを特徴とする上記（1）記載の固体高分子電解質燃料電池用ガス拡散電極の製造方法。（第2発明）

（3）上記（1）のガス拡散層上に、上記（1）のスラリ状の反応層材を塗布、担持後、乾燥、焼成することを特徴とする上記（1）記載の固体高分子電解質燃料電池用ガス拡散電極の製造方法。（第3発明）である。

【0006】 本発明でいう撥水性カーボンブラックとはアセチレンブラックという分類に属するもので、代表的なものとしてはデンカブラック（電気化学工業株式会社製）があげられ、親水性カーボンブラックとはファースブラックという分類に属するもので、上記撥水性カーボンブラックに対して、カーボンブラックの表面官能基（-OH基、-COOH基、=O基など）が多いため親水性を有するものであって、代表的なものとしては Vulcan XC72R（Cabot 社製）があげられる。しかしながら、本発明にいう撥水性又は親水性カーボンブラックは上記代表のものに限定されるものではない。

【0007】 また、本発明でいう炭素繊維とは炭素繊維の原糸をカットしたチョップ又はミルドと呼ばれるもので、平均長さは0.1～5mm、繊維径は10～20 μ mであり、炭素系と黒鉛系の2種があり、それぞれ炭素含有率min95wt%、min90%、体積固有抵抗 $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega \text{cm}$ である。好ましくは黒鉛系で平均繊維長さ：0.1～0.5mm、繊維径：10～15 μ mのものが使用される。

【0008】 ガス拡散層は圧延シートの成形上及びガス通路が確保され、かつ生成水除去が可能な通路が保たれる上から、重量比で撥水性カーボンブラック／ポリ四弗化エチレン＝80／20～50／50、好ましくは70／30～60／40、（撥水性カーボンブラック＋ポリ四弗化エチレン）／炭素繊維＝90／10～50／5

0、好ましくは80/20~60/40であるのがよく、したがって全体としては撥水性カーボンブラック/ポリ四弗化エチレン/炭素繊維=70/18/10~25/25/50、好ましくは56/24/20~36/24/40とするのがよい。

【0009】また、反応層は触媒が担持され親水部を有する上及びガス通路が確保され、かつ生成水が除去できるように撥水部やその通路が確保される上から、重量比で親水性カーボンブラック/撥水性カーボンブラック=90/10~40/60、好ましくは70/30~50/50で、(親水性カーボンブラック+撥水性カーボンブラック)/ポリ四弗化エチレン=90/10~50/50、好ましくは70/30~60/40とするのがよい。

【0010】本発明で使用する撥水性カーボンブラック及び親水性カーボンブラックとしては平均粒径:500Å、ストラクチャー径:約0.5μmのものを、またポリ四弗化エチレンとしては粒子径:0.2~0.4μmのものを使用することが好ましい。

【0011】本発明の第2発明は第1発明の固体高分子電解質燃料電池用ガス拡散電極の反応層の厚みが厚いもの(100~200μm)の製造方法に、第3発明は同反応層の厚みが薄いもの(10~50μm)の製造方法に適する。

【0012】

【作用】本発明の固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極はガス拡散層中に炭素繊維を混入しているので十分なガス拡散通路が確保された構造であり、固体高分子電解質型燃料電池に使用した場合、反応生成水の除去及びガス拡散性の向上により単位面積当りの流れる電流が著しく大きいものとなる。

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 平均粒径:420Åの撥水性カーボンブラックに平均粒径:0.3μmのポリ四弗化エチレン及び黒鉛系で平均糸長さ:0.13mm、繊維径:13μmの炭素繊維を、重量比50:40:20の割合で混合し、それに溶剤ナフサを1:1.6の比率で混合し、ロール法で圧延成形し、厚さ:6mmの予備成形ガス拡散層シートを得た。

【0014】平均粒径:400Åの親水性カーボンブラックと平均粒径:420Åの撥水性カーボンブラックとポリ四弗化エチレンを重量比50:20:30の割合で混合し、それに溶剤ナフサを1:1.8の割合で混合してロール法により圧延成形し、厚さ:0.3mmの予備成形反応層シートを得た。

【0015】厚さ:6mmの予備成形ガス拡散層シートと0.3mmの予備成形反応層シートを積層し、ロールにより更に厚さ:0.7mmまで圧延し、380℃×5

0kg/cm²×3sec.のホットプレスで焼結し、ガス拡散電極1を得た。

【0016】(比較例1) 比較のために、炭素繊維を混入しないガス拡散層を用いたガス拡散電極2を実施例1の中で炭素繊維を混入しないこと他は同様にして得た。上記実施例1、比較例1では溶媒として溶剤ナフサを使用した、これに限るものではなく、水やエタノール、イソプロピルアルコール類やn-ブタン等の炭化水素でもよく、さらに界面活性剤の添加を行ってもよい。

【0017】こうして作ったガス拡散電極1、2のガス拡散性の評価方法として、ガス拡散通路といわれる二次孔の存在を水銀ポロシメータで水銀圧入法により細孔分布を測定した。測定結果を図1に示す。また、ガス透過性を評価するために、図2に示す試験装置を用いて差圧法によりガス透過性を評価した評価結果を図3に示す。

【0018】図1の結果から、ガス拡散電極1はガス拡散電極2に比べて細孔径:0.1~10μmの範囲の二次孔が増大していることが明らかであり、ガス拡散のためのガス拡散通路が増大していることがいえる。また図3の結果から、ガス拡散電極1はガス拡散電極2に比べてガス透過性が向上していることが明らかになった。

【0019】(実施例2) 平均粒径:420Åの撥水性カーボンブラックに平均粒径:0.3μmのポリ四弗化エチレン及び黒鉛系で平均糸長さ:0.13mm、繊維径:13μmの炭素繊維を重量比40:20:40の割合で混合し、それに溶剤ナフサを1:1.6の比率で混合し、ロール法で圧延成形し、厚さ:0.8mmの予備成形ガス拡散層シートを得た。

【0020】また平均粒径:400Åの親水性カーボンブラックと平均粒径:420Åの撥水性カーボンブラックとポリ四弗化エチレンを重量比で35:35:30の割合で混合し、それに水及び界面活性剤を加えてスラリーを得た。このスラリーを上記予備成形ガス拡散層シート上に塗布した後、乾燥し、380℃×50kg/cm²×3sec.のホットプレスにより焼結し、ガス拡散電極3を得た。実施例1と同様にガス拡散電極3についてもガス拡散性は良好であった。

【0021】(実施例3) 実施例1、比較例1で作ったガス拡散電極1、2に白金を吸引塗布し、酸化還元処理を行い、電極の見掛けの表面積当たり2mg/m²の白金触媒を担持した触媒担持電極1、2を得、さらに固体高分子電解質膜(例えば、Nafion 117:商品名 Du Pont社製)と触媒担持電極1、2をホットプレス法によりそれぞれセル1、2を得た。上記セル1、2の単セル発電試験を行い、I-V曲線を求めた。表1に発電試験の条件を、I-V曲線を表2に示す。

【0022】

【表1】

表 1

セル数	単セル	反応面積	400cm ²
燃料	H ₂	1atm	
酸化剤	空気	1atm	
セル温度	85℃		
加温	H ₂ ガスに90℃飽和水蒸気添加 空気に70℃飽和水蒸気添加		

【0023】

* * 【表2】

表 2

	電流密度0.2A/cm ² のときの電圧 (V)
セル1	0.76
セル2	0.65

表2の結果より、本発明のガス拡散電極を用いたセルの発電性能が向上していることが明らかになった。

【0024】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電極のガス拡散性が向上し、電池性能の高いガス拡散電極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

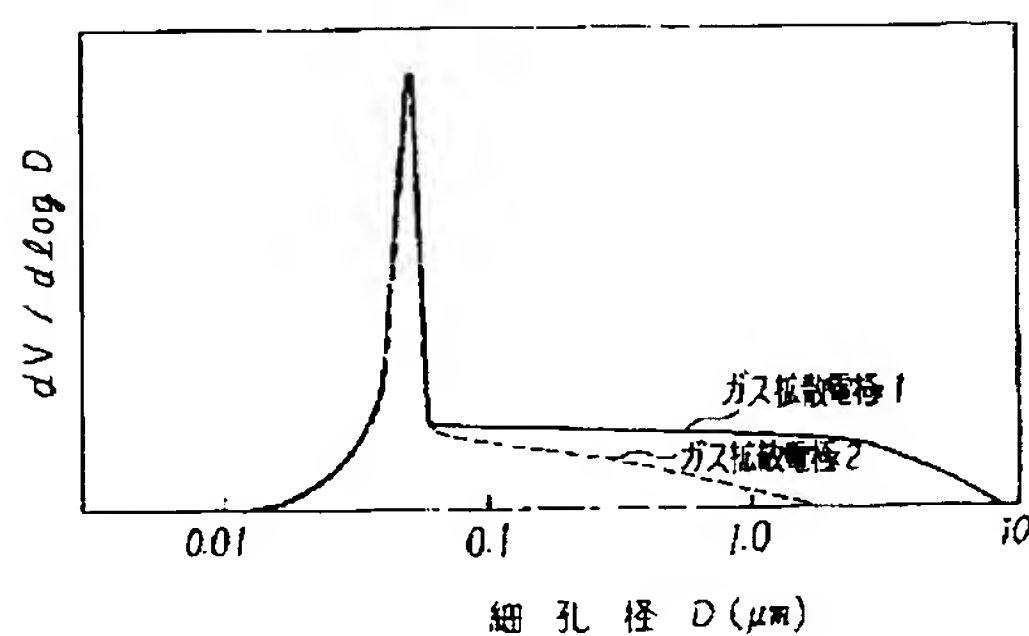
【図1】 本発明の実施例1及び従来法によって製造した

固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極の細孔分布測定結果を示す図表。

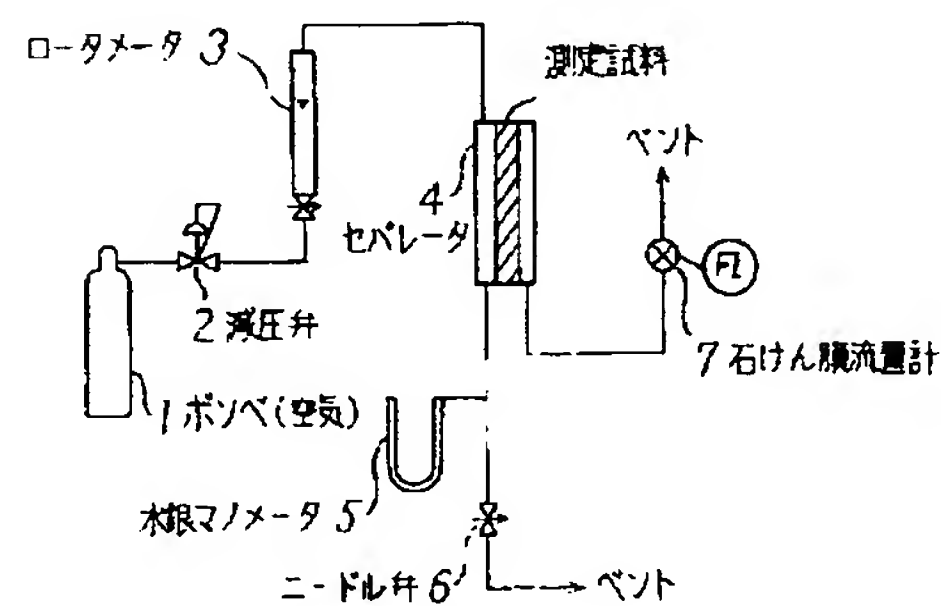
【図2】 ガス透過性を評価するための試験装置の概略図。

【図3】 本発明の実施例1及び従来法によって製造した固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極のガス透過性試験結果を示す図表。

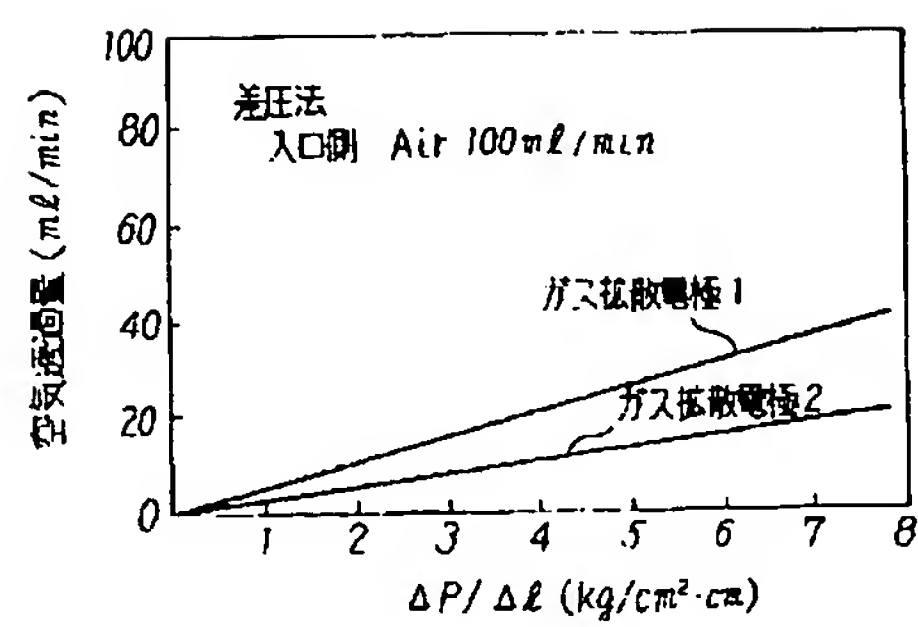
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 谷 俊宏
 長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工
 業株式会社長崎造船所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)